



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10053628 A**(43) Date of publication of application: **24 . 02 . 98**

(51) Int. Cl

C08F255/04
C08F 2/18
C08L 23/10

(21) Application number: **09133374**(22) Date of filing: **23 . 05 . 97**(30) Priority: **24 . 05 . 96 DE 96 19621022**(71) Applicant: **HOECHST AG**(72) Inventor: **DOLLE VOLKER DR**
BOEHM THOMAS DIPL ING

(54) **HIGH-MOLECULAR WEIGHT**
ETHYLENE-PROPYLENE REACTIONAL VESSEL
BLEND HAVING WIDE MOLECULAR WEIGHT
DISTRIBUTION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject blend, having high toughness and excellent rigidity and creep characteristics in addition to a low brittleness and a smooth surface and useful for pipes, etc., by providing the blend with ethylene and propylene units and an ethylene content within a specific range.

SOLUTION: This high-molecular weight reactional vessel blend comprises a polypropylene and an ethylene-propylene copolymer and has an ethylene content within the range of 0.1-2wt.%, ≤ 5 dg/min melt flow

index (230/5) and a molecular weight distribution within the range of 6-20. Furthermore, the objective blend is obtained by copolymerizing propylene with ethylene in the first stage and polymerizing propylene in the presence of a catalyst, an organoaluminum compound and an organosilicon compound at 30-150°C temperature under 10-100 bar pressure for 30min to 6hr reactional time in a suspension in the second stage or, as desired, copolymerizing a 4-20C another 1-olefin in a suspension medium which is even the monomers in the first stage at that time, preparing an ethylene-propylene copolymer having 500-1400mL/g viscosity in the stage and providing the whole copolymer with 200-400mL/g viscosity and 6-20 polydispersity degree after the second reactional stage.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53628

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 255/04			C 0 8 F 255/04	
2/18			2/18	
C 0 8 L 23/10			C 0 8 L 23/10	

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平9-133374	(71) 出願人	590000145 ヘキスト・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国、65926 フランクフル ト・アム・マイン (番地なし)
(22) 出願日	平成9年(1997) 5月23日	(72) 発明者	フォルカー・ドレ ドイツ連邦共和国64625 ベンズハイム、 ヴォルフスガルテン 27
(31) 優先権主張番号	1 9 6 2 1 0 2 2 . 4	(72) 発明者	トマス・ベーム ドイツ連邦共和国64291 ダルムシュタッ ト、ケルナーシュトラッセ 18
(32) 優先日	1996年5月24日	(74) 代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

(54) 【発明の名称】 広範な分子量分布を有する高分子量エチレン-プロピレン反応容器ブレンド

(57) 【要約】

【課題】 それを用いて通常の製造装置でパイプを製造することができ、低い脆性及び平滑な表面に加えて、高い靱性及び優れた剛性並びにクリープ特性を有する改良された成形組成物を提供する。

【解決手段】 本発明の高分子量反応容器ブレンドは、ポリプロピレン及びエチレン-プロピレンコポリマーを含み、0.1~2重量%の範囲のエチレン含量、5 dg / 分以下のメルトフローインデックスMFR (230 / 5) 及び6~20の範囲の分子量分布 M_w/M_n を有することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリプロピレン及びエチレン-プロピレンコポリマーを含み、0.1～2重量%の範囲のエチレン含量、5dg/分以下のメルトフローインデックスMFR(230/5)及び6～20の範囲の分子量分布 M_w/M_n を有することを特徴とする高分子量反応容器ブレンド。

【請求項2】 0.02～2dg/分の範囲のMFR(230/5)及び7～18の範囲の分子量分布 M_w/M_n を有し、0.1～1.5重量%のエチレン単位を有する請求項1に記載の反応容器ブレンド。

【請求項3】 第1段階においてプロピレンとエチレンとを共重合し、第2段階において、懸濁液中、30～150℃の温度下、10～100barの圧力下、30分～6時間の反応時間の間、触媒、有機アルミニウム化合物(B)及び有機ケイ素化合物(C)の存在下で、プロピレンを重合するか、又は所望の場合には4～20個の炭素原子を有する他の1-オレフィンと共重合することによって請求項1に記載のプロピレン-エチレン反応容器ブレンドを製造する方法であって、第1段階において、懸濁媒体がモノマーでもあり、この段階において500～1400ml/gの粘度を有するエチレン-プロピレンコポリマーが調製されて、これが全ポリマーの20～80%の割合を形成し、第2反応段階の後、全ポリマーは200～400ml/gの粘度及び6～20の多分散度 M_w/M_n を有することを特徴とする方法。

【請求項4】 第1反応段階において、全ポリマーの45～75重量%の割合を形成するポリプロピレンが調製される請求項3に記載の方法。

【請求項5】 第2反応段階において、200～400ml/gの粘度を有し、全ポリマーの55～25重量%の割合を形成する低分子量ポリプロピレンが調製される請求項4に記載の方法。

【請求項6】 第2反応段階において、200～400ml/gの粘度を有し、全ポリマーの52～35重量%の割合を形成する低分子量ポリプロピレンが調製される請求項4に記載の方法。

【請求項7】 成分B及び成分Cを重合前に互いに混合した後、触媒を接触させ、プロピレンをこれらの活性成分の存在下懸濁液中で、4～15分の反応時間、10～25℃の範囲の温度で予備重合することによって予備重合を行う請求項3～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 第1反応段階において、重合を、液体プロピレン中、55～100℃の温度で、0.5～3.5時間の反応時間行う請求項3～7のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 第1反応段階において、PP1kgあたり液体プロピレン2.5～4リットルの範囲の相比を設定する請求項3～8のいずれかに記載の方法。

【請求項10】 第1反応段階において、0.1～2重

量%の、液相中のエチレン濃度を設定する請求項3～9のいずれかに記載の方法。

【請求項11】 第2反応段階において、重合を55～100℃の範囲の温度で行い、相比を、PP1kgあたり液体プロピレン1～2.5リットルに設定する請求項3～10のいずれかに記載の方法。

【請求項12】 第1反応段階及び第2反応段階において異なる相比を設定する請求項3～11のいずれかに記載の方法。

10 【請求項13】 トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム又はトリエチルアルミニウムを成分Bとして用いる請求項3～12のいずれかに記載の方法。

【請求項14】 シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ビスシクロペンチルジメトキシシラン又はジフェニルジメトキシシランを成分Cとして用いる請求項3～13のいずれかに記載の方法。

20 【請求項15】 成分Bを、0.001～10ミリモル/リットル、好ましくは0.1～5ミリモル/リットルの濃度で用いる請求項3～14のいずれかに記載の方法。

【請求項16】 Bの濃度(モル/リットル)をCの濃度(モル/リットル)で割ることによって得られる商として算出され、1～200、好ましくは2～100、特に好ましくは2.5～7.5の範囲の、成分Bに対する比Rで成分Cを用いる請求項3～15のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、エチレン及びプロピレン単位を有し、0.2～2重量%の範囲のエチレン含量を有する高分子量反応容器ブレンドに関する。

【0002】本発明は、また、これらのポリマーの製造方法、並びに、パイプ、装備品、中空物品、棒材及びシートのような成形品を上記記載のポリマーから製造する方法にも関する。

【0003】ドイツ国特許DE-A-4019053には、広範な分子量分布を有するホモポリマーが開示されている。これらのホモポリマーはパイプにすることができ、極めて困難であり、これらのパイプは高い脆性及び粗い表面という欠点を有しており、したがって工業的な有用性を有しない。

【0004】ヨーロッパ特許EP-A-573862には、20を超える分子量分布 M_w/M_n 及び良好な加工性を有するポリプロピレンを製造する方法が開示されている。そのメルトフローインデックスは2dg/分であり、その固有粘度は280ml/gである。このポリプロピレンは、気相重合で製造される。ヨーロッパ特許EP-A-573862の実施例1～4においては、広範な分子量分布を有するホモPP(ポリプロピレン)粉末の製造が記載されている。多分散度 M_w/M_n はいずれの実施例においても示されていないが、固有粘度(80

0 ml/g及び67 ml/g)によって、第1及び第2段階における極めて大きな分子量の拡がりが見られる。

【0005】物質の特性をチェックするために従来技術(E P-A-573862)から公知の方法を繰り返した。すべてのポリプロピレンは高い脆性及びあまり大きくない加工性を有し、不均質性を示すことが分かった。溶融粘度が押出には不十分であるので、通常の出法によるPPパイプの製造はしばしば不可能であった。

【0006】本発明の目的は、それを用いて通常の製造装置でパイプを製造することができ、低い脆性及び平滑な表面に加えて、高い靱性及び優れた剛性並びにクリープ特性を有する改良された成形組成物を見出すことである。

【0007】この目的は、その特徴が、5 dg/分以下のメルトフローインデックスMFR(230/5)及び6~20の範囲の分子量分布 M_w/M_n を有する点である上記に記載のタイプの反応容器ブレンドによって達成することができた。

【0008】驚くべきことに、新規なプロピレン-エチレンコポリマーを通常の製造機械で加工して、平滑な仕上げ表面、良好な加工性及び高い強度並びに良好な硬度及びクリープ特性を有するパイプを得ることができることを見出した。

【0009】本発明は、また、第1段階においてプロピレンとエチレンとを共重合し、第2段階において、懸濁液中、30~150℃の温度下、10~100 barの圧力下、30分~6時間の反応時間の間、市販の触媒

(例えば、Montell, Milan, Italyの触媒FT4S)、有機アルミニウム化合物(B)、及び所望の場合には有機ケイ素化合物(C)の存在下で、プロピレンを重合するか、又は所望の場合には4~20個の炭素原子を有する他の1-オレフィンと共重合することによってプロピレン-エチレン反応容器ブレンドを製造する方法にも関する。本方法の特徴は、第1段階において、懸濁媒体がモノマーでもあり、この段階において500~1400 ml/gの粘度を有するエチレン-プロピレンコポリマーが調製されて、これが全ポリマーの20~80%の割合を形成し、第2反応段階の後、全ポリマーは200~400 ml/gの粘度及び6~20の多分散度 M_w/M_n を有することである。

【0010】第1反応段階において、500~1400 ml/gの粘度を有し、全ポリマーの20~80重量%、好ましくは45~75重量%、特に好ましくは48~65重量%の割合を形成する高分子量エチレン-プロピレンコポリマーが調製され、一方、第2反応段階においては、200~400 ml/gの粘度を有し、全ポリマーの80~20重量%、好ましくは55~25重量%、特に好ましくは52~35重量%の割合を形成する低分子量生成物が調製される。

【0011】重合は、二つの反応段階において、プロピレンモノマーが同時に出発物質及び懸濁媒体であるバルク法で行われる。

【0012】新規方法は、特定の態様においては、予備重合を先に行う二段階重合として行われる。第1及び第2の反応段階及び予備重合のいずれも、不連続法又は連続法のいずれかで行うことができ、連続法が好ましい。予備重合の前に、成分B及び成分Cを互いに混合した後、触媒と接触させる。これらの活性成分の存在下において、プロピレンを懸濁法又はバルク法で予備重合する。液体モノマー中での予備重合が好ましい。反応時間は4~10分であり、予備重合温度は10~25℃の範囲である。

【0013】次に、プレポリマーを重合の第1反応段階に移し、液体プロピレン中、55~100℃の温度で、0.5~3.5時間の反応時間重合する。PP1 kgあたり液体プロピレン2.5~4リットル、好ましくはPP1 kgあたり液体プロピレン3.3リットルの相比を設定する。第1反応段階において、液体相中のC₂濃度を0.1~2重量%、好ましくは0.1~1.5重量%に保持する速度でエチレンを連続的に計量添加する。分子量を調節するために水素を計量添加する。

【0014】第1反応段階の後、多相系を第2反応段階に移し、そこで、55~100℃の温度で重合する。第2反応段階は、PP1 kgあたり液体プロピレン1~2.5リットル、好ましくはPP1 kgあたり液体プロピレン1.9リットルの相比が設定されている第2反応容器内で行われる。本発明によれば、記載された方法において、二つの反応容器において異なる相比を設定することが好ましい。第2段階においては、エチレンを計量添加しない。分子量の調節のために、第2段階においても水素を計量添加する。

【0015】二つの反応容器における温度及び水素濃度は同一であっても異なってもよい。エチレン濃度は二つの反応容器において異なる。好適な反応容器は、攪拌反応容器及びループ反応容器である。

【0016】二つの反応容器の間にモノマーを蒸発させて、未だに重合活性の触媒/PP系を第2の反応容器に計量添加することができる。また、これによって、第2の反応容器における水素濃度を第1反応容器よりも低く設定することが可能になる。

【0017】成分Bは、トリメチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム又はトリエチルアルミニウムであり、トリエチルアルミニウム及びトリイソブチルアルミニウムが好ましく、トリエチルアルミニウムが特に好ましい。

【0018】成分Cは、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、ビスシクロペンチルジメトキシシラン又はジフェニルジメトキシシランであり、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン及びビスシクロペンチルジメトキシ

シランが好ましい。

【0019】成分Bは、0.001～10ミリモル／リットル、好ましくは0.1～5ミリモル／リットルの濃度で用いる。成分Cは、成分Bに対する比Rで用いる。この比は、Bの濃度をCの濃度（いずれもモル／リットル）で割ることによって得られる商として算出される。比Rは、1～200、好ましくは2～100、特に好ましくは2.5～75である。

【0020】本発明によれば、0.01～5dg／分のMFR（230／5）を有する生成物を与えることが好ましく、0.02～2dg／分のMFR（230／5）を有するものが特に好ましい。新規な反応容器ブレンドは、エチレン単位0.5～2重量％及びプロピレン単位99.5～98重量％からなる。

【0021】第2反応段階の後、プロピレン、水素及び存在する場合にはエチレンの混合物を精製する。液体モノマーを一段階で迅速に蒸発させることが好ましい。次に、精製したコポリマーを不活性ガス流中で乾燥し、コポリマーがモノマーを含まないようにする。得られる高分子量コポリマーを安定剤、滑剤、充填剤、含量等と混合し、押出機又は配合機を用いて粗砕する。

【0022】蒸発したモノマー混合物は、凝縮し、蒸留によってプロピレン、存在する場合にはエチレン、及び水素に分離する。蒸留は、水素濃度が150ppm未満、特に好ましくは40ppm未満となるようにしなければならない。この方法で精製したモノマーを、次に、第1反応容器中に戻す。

【0023】以下の実施例によって本発明を示す。以下のポリマー分析法を用いて調製された生成物を分析した。

メルトフローインデックスMFR（230／5）：DIN53735による。

粘度数（ml／g）：デカリン中135℃で測定。

クリープ特性：DIN53759による。

衝撃強さ：DIN8078による。

M_w/M_n 比：Waters 150Cクロマトグラフで135℃においてオルトジクロロベンゼン中のゲル透過クロマトグラフィーによる。

【0024】（実施例1）直列に配列した二つの16リットル反応容器中で連続重合を行った。いずれの反応容器にも、液体プロピレン10リットルを入れた。共触媒Bは、濃度1ミリモル／リットルのトリエチルアルミニウムであり、立体構造調整剤Cは、濃度0.1ミリモル／リットルのシクロヘキシルメチルジメトキシシランであった。液体相中の水素濃度を40容量ppmに設定した。

【0025】第1反応容器において、プロピレンとエチレンとの混合物を、Montell FT4S触媒の存在下、70℃で重合した。触媒、共触媒、エチレン、プロピレン及び水素を連続的に補充した。プロピレン1kg

あたりエチレン3.8gを計量添加した。PP1kgあたり3.3リットルの液体プロピレンの相比を与え、懸濁液1リットルあたり224gのPP固形分含量が得られるまで重合を継続した。液相中40ppmの濃度を保持する速度で水素を補充した。

【0026】第1反応容器で得られたコポリマーを、触媒と共に第2反応容器に移し、次にその中に水素及びプロピレンを計量添加した。液相中の水素濃度は420容量ppmであった。第2反応容器中の反応温度は、第1反応容器と同様に、70℃であった。PP1kgあたり液体プロピレン1.9リットルの相比を与えて、懸濁液1リットルあたり324gのPPの固形分含量が得られるまで重合を継続した。

【0027】第2反応容器から粉末としてポリマーを単離した後に算出した触媒収率は、触媒1gあたりPP16kgであった。測定により、9.0の分子量分布 M_w/M_n 、0.8dg／分のMFR及び570ml／gの粘度数が示された。IR分光光度測定によって、0.5重量％のC₂単位が示された。冷キシレン中の可溶分の割合は3.3重量％と測定された。

【0028】比較例1

相比を反応容器1及び反応容器2において同じ値に設定し、いずれの反応容器においても同じ水素濃度を設定した他は実施例1の手順を繰り返した。いずれの反応容器にも、エチレンを計量添加しなかった。4.0の M_w/M_n 値が測定された。

【0029】実施例2

実施例1から得られた粉末を、不活性ガス下、53mmのスクリー直径を有する二軸押出機内で、0.15％のIrganox 1010及び0.15％のHostanox PAR24を安定剤として加えて、約240℃で粗砕した。着色剤混合物も添加した。得られた粒状物に関して測定された M_w/M_n 値は8.0であった。

【0030】実施例3

60mmの溝付バレル押出機及び減圧スプレータンクを用いて、実施例2からの粒状物をパイプ押出物ユニットに成形して、32×4.5mm（内径＝32mm、壁厚＝4.5mm）の寸法を有するパイプを得た。処理速度は150kg／時であり、熔融温度は210℃であった。

【0031】実施例4

困難なく処理が行われ、パイプの内表面及び外表面のいずれも極めて平滑であることが確認された。パイプの表面は、同一の条件下で同一のパイプ押出物ユニットを用いてより狭い分子量分布を有する粒状物（比較例1参照； $M_w/M_n=4$ ）から得られたパイプと比較することによって、特徴づけられた。実施例2の粒状物から製造されたパイプは、弾性衝撃試験及びクリープ破壊強度試験に関するDIN8078（一般的な品質の要求及び試験）の要求を満足するものであった。

【0032】

試験温度	試験応力	DIN8078による 最小破壊時間	破壊時間 の測定値
95℃	3.5 N/mm ²	>1000時間	>1200時間
120℃	3.0 N/mm ²	> 200時間	> 250時間

【0033】クリープ破壊強度試験を、DIN8078 (95℃、 $\sigma=3.5\text{ N/mm}^2$) にしたがって、且つ DIN8078を参照して (120℃、 $\sigma=3.0\text{ N/mm}^2$) 行った。実施例2の粒状物から製造されたパイプは、上記に示す値から分かるように、DIN8078の必要最小破壊時間を超え、優れた品質の表面を有していた。比較例1からの粒状物を用いて比較のために製造されたパイプは、クリープ破壊強度試験をパスできなかった。

【0034】実施例4

パイロット重合プラントでプロピレンをPPに重合した。触媒 (MontellからのFT4S)、トリエチルアルミニウム及びシクロヘキシルメチルジメトキシシランを互いに混合し、予備重合反応容器内において、液体プロピレン中で予備重合を連続的に行った。触媒、トリエチルアルミニウム、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、プロピレン及びポリプロピレンの混合物を第1反応容器中に計量添加した。更にプロピレンを保存容器を介して第1反応容器に加えた。水素及びエチレンを液体プロピレン中に溶解し、この流れを介して反応容器中に計量添加した。液体プロピレン中の水素40ppmの濃度を設定した。1時間あたり17メートルトン of プロピレンを第1の反応容器内で供給し、プロピレン1メートルトンあたり1.8kgのエチレンを計量添加した。反応容器内において、FT4S触媒の存在下でプロピレンがPPを転化させた。反応混合物を第1反応容器から連続的に除去し、第2反応容器中に計量添加した。更に1時間あたり7メートルトン of プロピレンを第2反応容器中に計量添加した。このプロピレン流中において、420ppmの水素濃度を設定した。第2反応容器中にはエチレンを計量添加しなかった。第2反応容器を通過した後、圧力を18barに減圧することによって反応混合物をフラッシュ蒸留容器中で精製し、PPを気体状成分から分離した。気体状プロピレンを濃縮し、蒸留した後、保存タンクに戻した。計量添加した液体プロピレン1リットルあたり、0.9ミリモルのAl、0.18ミリモルのドナー及び5ミリモルの触媒 (Tiのミリモル数として計量) を、第1反応容器中に計量添加した。

【0035】第1反応容器において、PP1kgあたり*

試験温度	試験応力	DIN8078による 最小破壊時間	破壊時間 の測定値
95℃	3.5 N/mm ²	>1000時間	>2000時間
120℃	3.0 N/mm ²	> 200時間	> 320時間

【0041】DIN8078において要求されているP

【表1】

* 3.3リットルの液体プロピレンの相比を設定し、第2反応容器においては、PP1kgあたり1.9リットルの液体プロピレンにこの比を設定した。反応容器から熱抽出された量は、1.4:1 (第1反応容器:第2反応容器) の比であった。得られたPP生成物は7.0の多分散度 M_w/M_n を有していた。

【0036】比較例2

第1及び第2反応容器の両方において、PP1kgあたり3.3リットルの液体プロピレンの相比を設定し、実施例4の手順を繰り返した。二つの反応容器から熱抽出された量は、3.4:1 (第1反応容器:第2反応容器) であった。

【0037】得られたPP生成物は、4.8の多分散度 M_w/M_n を有していた。この方法で得られたPP粉末を、実施例2と同様に粗砕し、実施例3と同様に粒状物からパイプを製造し、実施例3と同様にパイプクリープ試験にかけた。パイプは、極めて粗い表面を有し、DIN8078の3.5章の要求を満たしていなかった。パイプをDIN43759に対応する種々のクリープ試験にかけたが、要求された値は達成されなかった。

【0038】実施例5

ジシクロペンチルジメトキシシランを、液体プロピレン1リットルあたりジシクロペンチルジメトキシシラン0.036ミリモルの濃度で、立体構造調節剤として用い、実施例4の手順を繰り返した。水素40ppmを第1反応容器中に計量添加した。第2反応容器に流れる気体流においては、水素3500ppmの濃度を設定した。得られた触媒収率は、触媒1gあたりPP20kgであった。最終生成物は、10.5の分子量分布 M_w/M_n 及び0.8dg/分のMFR (230/5) を有していた。プロピレン1トンあたりエチレン1.8kgを第1反応容器中に計量添加した。

【0039】粗砕及びパイプ製造を実施例2及び3と同様に行った。パイプ試験においては、DIN8078の3.5章の要求を満足した。パイプを、DIN53759に対応する種々のクリープ特性試験にかけた。DIN8078 (パイプに関するクリープ破壊強度及び弾性衝撃試験) の要求を満足した。

【0040】

【表2】

P-Rパイプに関する最小破壊時間を大きく超えた。パ

イブは、極めて良好なクリープ破壊強度及び極めて平滑な表面を有していた。

【 0 0 4 2 】 実施例 6

ジフェニルジメトキシシランを立体構造調節剤として用 *

* い、実施例 4 の手順を繰り返した。6 . 1 の M_w/M_n 値が粉末に関して測定された。D I N クリープ試験をパスし、パイプ表面は平滑であった。